

DOCKET NO.: 279302US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kozo MURAO, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/04847

INTERNATIONAL FILING DATE: April 2, 2004

FOR: PROCESS FOR PRODUCING HIGH-QUALITY ACRYLAMIDE POLYMER WITH ENZYME

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
Japan**APPLICATION NO**
2003-106894**DAY/MONTH/YEAR**
10 April 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/04847. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PCT/JP 2004/004847

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

02. 4. 2004

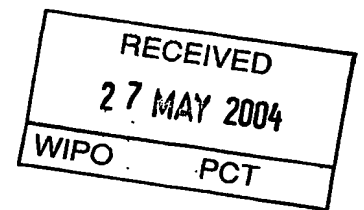
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 4月10日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-106894
[ST. 10/C]: [JP 2003-106894]

出 願 人
Applicant(s): ダイヤニトリックス株式会社



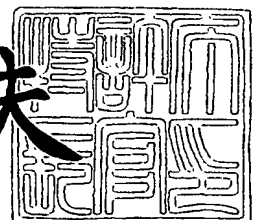
PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2004年 5月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3040157

【書類名】 特許願

【整理番号】 P03-0087

【提出日】 平成15年 4月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C12P 13/02

【発明の名称】 酵素を用いた高品質アクリルアミド系ポリマーの製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 ダイヤニトリックス株式会社 横浜研究所内

【氏名】 村尾 耕三

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 ダイヤニトリックス株式会社 横浜研究所内

【氏名】 石井 勝男

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 ダイヤニトリックス株式会社 横浜研究所内

【氏名】 加納 誠

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 ダイヤニトリックス株式会社 横浜研究所内

【氏名】 番場 啓泰

【特許出願人】

【識別番号】 301057923

【氏名又は名称】 ダイヤニトリックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100091096

【弁理士】

【氏名又は名称】 平木 祐輔

【選任した代理人】

【識別番号】 100118773

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤田 節

【選任した代理人】

【識別番号】 100101904

【弁理士】

【氏名又は名称】 島村 直己

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015244

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酵素を用いた高品質アクリルアミド系ポリマーの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オキサゾール濃度が 5 mg/k g 以下、且つ青酸濃度が 1 mg/k g 以下であるアクリロニトリルを、酵素法により水和してアクリルアミドとし、該アクリルアミドを含むモノマーを重合するアクリルアミド系ポリマーの製造方法。

【請求項 2】 酵素法でアクリロニトリルを水和する反応工程において、生成するアクリルアミドの反応溶液中の濃度が 30 質量%以上になるまで反応を行う請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 酵素法を、微生物菌体を触媒として用いて行う請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 オキサゾール濃度が 5 mg/k g 以下、且つ青酸濃度が 1 mg/k g 以下であるアクリロニトリルを、酵素法により水和してアクリルアミドとし、該アクリルアミドを含むモノマーを重合して得られるアクリルアミド系ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酵素法を用いた、凝集剤、抄紙用粘剤等に好適な高品質アクリルアミド系ポリマーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アクリルアミド系ポリマーは、凝集剤、抄紙用増粘剤等の用途に利用されるが、いずれの用途においても、高分子量、高溶解性、及び色調が無色に近いアクリルアミド系ポリマーが所望されている。

【0003】

例えば、凝集剤として使用する場合、低分子量のアクリルアミド系ポリマーを使用すると凝集性に問題が生じ、また溶解性が悪いアクリルアミド系ポリマーを

使用すると処理時間の遅延が問題となる。また、抄紙用増粘剤として使用する場合は、溶解性が悪いアクリルアミド系ポリマーを使用すると抄紙上にフィッシュアイを生じる等の不具合が生じる。また、当然ながら色調が無色に近いポリマーの使用は必須である。

【0004】

かかる状況下、アクリルアミド系ポリマーの溶解性の改善に関しては、アクリロニトリル中の不純物を除去した後、これからアクリルアミドを製造し、それを原料としてアクリルアミド系ポリマーを製造することが検討されている。また、アクリルアミドの製造方法に関して、酵素法を採用することが好適であることも知られている。

【0005】

例えば、不純物としてオキサゾールを含有するアクリロニトリルからアクリルアミドを製造すると、アクリルアミド水溶液の安定性や、それを原料としたアクリルアミド系ポリマーの水溶性が悪化することが知られている（特開昭55-13281号公報）。上記問題を解決する改良法として、オキサゾール含有量が2ppm以下であり、イオン交換樹脂処理及び活性炭処理したアクリロニトリルを原料として用いることにより、得られるアクリルアミドの溶解性が向上するということが報告されている（特開平8-157439）。

【0006】

また、アクリロニトリル中に含まれるアクロレインを除去することにより、アクリルアミド系ポリマーの溶解性が向上することが知られている（例えば、特開昭53-116322号公報、特開昭55-13205号公報、特開平10-7638号公報）。

【0007】

さらには、アクリルアミドの製造に際し、酵素法を利用して得られたアクリルアミドを原料とすることにより、高品質のアクリルアミド系ポリマーを製造することが知られている（特開平10-316714号公報）。

【0008】

このようにアクリロニトリル中の不純物の中で、アクリルアミド系ポリマーの

溶解性に影響を及ぼす不純物を特定し、それを除去する検討、さらには不純物の量を低減したアクリルアミドの製造法の検討がなされている。

【0009】

しかし、アクリロニトリル中には多種類の不純物（アセトン、メタクリロニトリル、アセトアルデヒド、アセトニトリル、ベンゼン、プロピオニトリル、アクロレイン等）が含まれており、これらの化合物がアクリルアミド系ポリマーの物性（分子量、溶解性、色等）にどのような影響を及ぼすかは全く不明であった。

【0010】

【特許文献1】

特開昭63-118305号公報

【特許文献2】

特開平8-157439号公報

【特許文献3】

特開平11-123098号公報

【特許文献4】

特開昭55-13281号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高分子量、高溶解性且つ無色のアクリルアミド系ポリマーを得ることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、アクリロニトリルをアクリルアミドに変換して、該アクリルアミドからアクリルアミド系ポリマーを製造する際に、アクリロニトリル中に不純物として含まれるオキサゾールとともに、これまで不純物として認識されていなかった青酸が、アクリルアミド系ポリマーの物性に多大な影響を与えていることを突き止め、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は以下の発明を包含する。

(1) オキサゾール濃度が5mg/kg以下、且つ青酸濃度が1mg/kg以下

であるアクリロニトリルを、酵素法により水和してアクリルアミドとし、該アクリルアミドを含むモノマーを重合するアクリルアミド系ポリマーの製造方法。

(2) 酵素法でアクリロニトリルを水和する反応工程において、生成するアクリルアミドの反応溶液中の濃度が 3 0 質量%以上になるまで反応を行う前記 (1) 記載の製造方法。

(3) 酵素法を、微生物菌体を触媒として用いて行う前記 (1) 又は (2) 記載の製造方法。

(4) オキサゾール濃度が 5 mg/k g 以下、且つ青酸濃度が 1 mg/k g 以下であるアクリロニトリルを、酵素法により水和してアクリルアミドとし、該アクリルアミドを含むモノマーを重合して得られるアクリルアミド系ポリマー。

【0 0 1 3】

【発明の実施の形態】

本発明において、アクリロニトリルとしては、オキサゾール濃度が 5 mg/k g 以下かつ青酸濃度が 1 mg/k g 以下であるアクリロニトリルが用いられる。

【0 0 1 4】

「オキサゾールの濃度が 5 mg/k g 以下のアクリロニトリル」とは、 1 K g のアクリロニトリル中に含まれるオキサゾールの濃度が 5 mg 以下のアクリロニトリルのことを意味する。

【0 0 1 5】

一般に市販されているアクリロニトリル中には、 1 mg/k g から $1 0 0 \text{ mg/k g}$ のオキサゾールが含まれている。よって、アクリロニトリル中のオキサゾール濃度が 5 mg/k g よりも多い場合には、オキサゾールを除去または低減する。アクリロニトリル中のオキサゾールの除去又は低減は、例えば、イオン交換樹脂処理や精製蒸留により実施することができる。特に、強酸性のイオン交換樹脂にアクリロニトリルを接触させる方法が簡便でありかつ経済的にも好ましい。

【0 0 1 6】

アクリロニトリル中のオキサゾールの濃度は、キャピラリーガスクロマトグラフ (例えば DV 2 2 5 (アリジェントテクノロジー社製) カラム) 等により測定できる。

【0017】

「青酸の濃度が 1 mg/kg 以下のアクリロニトリル」とは、 1 kg のアクリロニトリル中に含まれる青酸の濃度が 1 mg 以下のアクリロニトリルのことである。一般に市販されているアクリロニトリル中には、 0.1 mg/kg から 5 mg/kg の青酸が含まれているので、アクリロニトリル中の青酸濃度が 1 mg/kg よりも多い場合には、青酸を除去または低減する。

【0018】

アクリロニトリル中の青酸を除去または低減する方法としては、例えば、陰イオン交換樹脂を用いる方法、アルカリ水溶液で青酸を抽出する方法（特開2001-288256号）及びアルカリを添加することでアクリロニトリルに青酸を付加させる方法（特開平11-123098号）などが挙げられる。

【0019】

アクリロニトリル中の青酸の濃度は、NPD検出器（例えばアリジェントテクノロジー社製）を備えたキャピラリーガスクロマトグラフ〔例えばDV225（アリジェントテクノロジー社製）カラム〕による方法や、アルカリ水溶液に抽出した後、硝酸銀水溶液で滴定する方法（ASTM E1178-87）等により測定できる。本発明において、「アクリロニトリル中の青酸の濃度」とは、ASTM（E1178-87）で測定された値を意味する。

【0020】

次に、上記のごとく調製されたオキサゾール濃度が 5 mg/kg 以下かつ青酸濃度が 1 mg/kg 以下であるアクリロニトリルを酵素法により水和（加水分解）してアクリルアミドとする。ここで、「アクリロニトリルを酵素法により水和（加水分解）してアクリルアミドを製造する」とは、アクリロニトリルを水和（加水分解）してアクリルアミドに変換する能力を有する酵素の触媒作用によりアクリロニトリルからアクリルアミドを製造することをいう。

【0021】

上記水和反応で使用される酵素としては、上記変換能を有する酵素であれば良い。好ましくはニトリルヒドラーターゼである。ニトリルヒドラーターゼとは、ニトリル化合物を対応するアミド化合物に変換する酵素であり、例えば、バチルス(B

acillus) 属、バクテリジウム (Bacteridium) 属、マイクロコッカス (Micrococcus) 属、ブレビバクテリウム (Brevibacterium) 属、コリネバクテリウム (Corynebacterium) 属、ノカルディア (Nocardia) 属、シュードモナス (Pseudomonas) 属、ロドコッカス (Rhodococcus) 属、ミクロバクテリウム (Microbacterium) 属、ロドコッカス (Rhodococcus) 属、ロドコッカス ロドクロス (Rhodococcus rhodochrous) 種、フザリウム (Fusarium) 属、アグロバクテリウム (Agrobacterium) 属等に属する微生物由来のものが知られている。

【0022】

また、前記の微生物由来のニトリルヒドラターゼ遺伝子を取得し、常法により、該遺伝子をそのまま又は人為的に改良して任意の宿主に該遺伝子を導入した形質転換体を使用することもできる (Molecular Cloning 2nd Edition. Cold Spring Harbor Laboratory Press. 1989)。

【0023】

そのような形質転換体として、例えば、アクロモバクター (Achromobacter) 属細菌のニトリルヒドラターゼで形質転換した大腸菌 MT10770 (FERM P-14756) (特開平8-266277号)、シュードノカルディア (Pseudonocardia) 属細菌のニトリルヒドラターゼで形質転換した大腸菌 MT10822 (FERM BP-5785) (特開平9-275978号) 又はロドコッカス・ロドクロウス (Rhodococcus rhodochrous) 種のニトリルヒドラターゼ (特開平4-211379号) で形質転換した微生物を例示することができる。

【0024】

ニトリルヒドラターゼの使用形態としては、上記ニトリルヒドラターゼ産生微生物等を定法に従い培養して得られる培養液、培養液から分離した休止菌体又は固定化菌体、あるいは、休止菌体等から抽出したニトリルヒドラターゼの粗・精製酵素、又は担体 (例えば、ポリアクリルアミドゲル、アルギン酸塩、カラギーナン等) に固定化した粗・精製酵素等を用いることができる。

【0025】

酵素法によるアクリロニトリルのアクリルアミドへの水和反応の条件は常温、常法により行うことができる。酵素法の一例として、例えば、以下のように行うことができる。

【0026】

炭素源（グルコース等の糖類）、窒素源（例えば、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム等の無機窒素源、酵母エキス、ペプトン、肉エキスなどの有機窒素）及び必要に応じて無機塩類、金属塩、ビタミンなどを添加した培地中で、20～40℃、pH 5～9でニトリルヒドラーゼ産生微生物を培養する。培養は、適宜、振盪培養や回転培養としてもよい。

【0027】

培養終了後、菌体をリン酸緩衝液等で洗浄し、菌体懸濁液を調製する。固定化菌体を調製する場合には、例えば、その菌体懸濁液にアクリルアミド等のモノマーを添加し、これを重合させることにより固定化菌体を得ることができる。

【0028】

次いで、反応容器に水及び上記のような固定化菌体を添加し、これをpH 5～9.5、5～50℃に調整し、そこに基質となるアクリロニトリルを添加する。アクリロニトリルは、反応溶液中のアクリロニトリル濃度が0.1～10質量%の範囲となるように連続的に添加することが好ましい。また、酵素反応の進行の進み具合により適宜酵素を追加してもよい。この酵素反応は反応溶液中にアクリロニトリルが検出されなくなるまで継続するが、好ましくは、反応系内に蓄積するアクリルアミドの反応溶液中での濃度が30質量%以上、特に好ましくは40～60質量%となるまで行なう。目的のアクリルアミド濃度に達した後、アクリロニトリルの添加を止め、反応液中のアクリロニトリルが検出されなくなるまで反応を継続する。

【0029】

このように、酵素法でアクリルアミドを製造する際、反応溶液中により高濃度にアクリルアミドを蓄積させた方がより経済的であり、また高品質のアクリルアミド系ポリマーを製造できる。

【0030】

次に上記方法に準じて製造されたアクリルアミドを重合反応に供する。アクリルアミドは水和反応後のアクリルアミド水溶液をそのまま用いてもよいが、必要であれば蒸発濃縮操作などの濃縮操作や活性炭処理やイオン交換処理、ろ過処理

などの精製操作を行ってから用いてもよい。

以下にアクリルアミド系ポリマーの製造例を示す。

【0031】

本発明において、「アクリルアミド系ポリマー」とは、アクリルアミドのホモポリマー、あるいはアクリルアミドとこれと共重合可能な1種以上の不飽和単量体との共重合体をいう。

【0032】

上記共重合可能な不飽和単量体としては、メタクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（塩）、N-メチロールアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド又はその第四級アンモニウム塩、N,N-ジメチルアクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド誘導体：（メタ）アクリル酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸等の酸、及びそれらの水溶性塩：エチルアクリレート、メチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレート、等の（メタ）アクリル酸の低級アクリルエステル誘導体：N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、又はその第四級アンモニウム塩、等の（メタ）アクリル酸のアルキル（メチル又はエチル）アミノアルキル（エチル又はプロピル）エステル又はそれらの第四級アンモニウム誘導体：2-ビニルイミダゾリン及び2-ビニルピリミジン又はそれらの第四級アンモニウム誘導体：N-ビニルアセトアミド、酢酸ビニル、ビニルピロリドン等の他、得られる重合体の水溶性を損なわない限り、アクリロニトリル、スチレン等の難水溶性ないし疎水性単量体を使用することができる。

【0033】

本発明の製造方法において、水溶媒中で重合する際のアクリルアミドの濃度、又はアクリルアミドとこれと共重合可能な単量体との合計の濃度は、通常10～90質量%、より好ましくは20～80質量%の範囲である。10質量%以上とすることにより高分子量のアクリルアミド系ポリマーが得られ、90質量%以下とすることにより、重合中の架橋反応を防止し、ポリマーの溶解性低下や不溶化を抑えることができる。

【0034】

本発明における重合方法は水溶媒中で重合する方法であれば特に制限されることなく、重合温度は0～120℃の範囲で、好ましくは10～90℃の範囲で、断熱重合方式あるいはベルト上で除熱しながらシート重合する方式などを必要に応じて採用できる。

【0035】

重合開始剤としては従来知られている一般的なものが使用可能であり、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロパーオキシド等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、また、ベンゾインエチルエール等の光分解型の重合開始剤、更には、上記過酸化物とレドックス反応により開始剤を形成する亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、ヒドロスルファイトナトリウム、トリエタノールアミン、硫酸第一鉄等の還元剤も使用することができる。これらの重合開始剤は1種類あるいは2種類以上を常法に従って使用することができる。

【0036】

得られた重合体はミートチョッパーなどの解砕機を用いて解砕した後、乾燥し、更に、常法に従って粉碎器で粉碎して粉末状のポリアクリルアミド系乾燥品としてもよい。乾燥装置は特に制限はなく、棚段式乾燥機、ベルト乾燥機、回転乾燥機、流動乾燥機、赤外線乾燥機、高周波乾燥機などを適宜使用できる。

【0037】

上記方法により得られたアクリルアミド系ポリマーは、1質量%濃度で4質量%食塩水中に溶解したものを、B型粘度計を用いて、No. 3ロータを使用し、回転数6 rpmの条件下、25℃で粘度測定した場合、2,000 mPa・s以上、好ましくは、3,000 mPa・s以上の粘度を有する（粘度2,000 mPa・sは、アクリルアミド系ポリマーの分子量約1000万程度に相当する。）。本発明の方法により得られるアクリルアミド系ポリマーの溶解性に関しては、ポリマー粉末をイオン交換水に0.1質量%濃度で溶解し、80メッシュの金網で濾過して、金網上に残るゲル状の不溶解分の量を目視で観察した際、不溶解分がほとんど観察されない。また、さらに色調はほぼ無色である。よって、本発明の方法により得

られるアクリルアミド系ポリマーは凝集剤、抄紙用粘剤等に好適に使用することができる。

【0038】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。なお、以下の実施例及び比較例における％表示は質量％である。

【0039】

<実施例1>

(1) 固定化菌体の調製

ニトリルヒドラターゼ活性を有するロドコッカス・ロドクロス (*Rhodococcus rhodochrous*) J-1 株 (FERM BP-1478) を、グルコース 2 %、尿素 1 %、ペプトン 0.5 %、酵母エキス 0.3 %、塩化コバルト 0.05 % を含む培地 (pH 7.0) により好氣的に培養した。培養終了後、培養菌体を遠心分離により回収し、これを 50 mM リン酸緩衝液 (pH 7.0) で洗浄した。洗浄した菌体に上記緩衝液を添加し菌体懸濁液 (乾燥菌体換算 20 %) とした。この菌体懸濁液 500 g に、アクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド及び 2-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドが、それぞれ 20、2 及び 2 % 濃度であるモノマー混合水溶液 500 g を加え、よく懸濁した。これに 5 % の過硫酸アンモニウム 2 g、50 % の N,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミン 2 g を加えて重合し、ゲル化させた。これを約 1 mm 角の立方体に切断した後、0.5 % の硫酸ナトリウム 1 L で 5 回洗浄して、アクリルアミド製造触媒である固定化菌体粒子を得た。

【0040】

(2) アクリロニトリルの調製

オキサゾールの濃度が 10 mg/kg、青酸の濃度が 0.7 mg/kg (ASTM (E1178-87) での測定値) であるアクリロニトリル (ダイヤニトリック社製) を、強酸性イオン交換樹脂 Amberlyst15wet (オルガノ社製) で処理して、オキサゾールの濃度が 5 mg/kg 以下 (アリジェントテクノロジー社ガスクロマトグラフ、カラム DB225、FID 検出器で未検出)、且つ青酸の濃度が 0.7 mg/kg であるアクリロニトリルを調製し、これを使用した。

【0041】

(3) 酵素法によるアクリルアミドの製造

内容積 5 L のセパラブルフラスコに 0.2 g/L のアクリル酸ナトリウム水溶液を 3200 g 入れ、これに前述の(1)で調製した固定化菌体粒子 5 g を添加した。これを pH 7.0、温度 15℃ に制御しながら攪拌した。これに、アクリロニトリル濃度が常に 2% となるように連続的にフィードし、アクリルアミドの濃度が 47.3% に達するまで酵素反応を行った。この間、反応の進行が認められなくなった時点で固定化菌体を 1 g ずつ、都度添加していった。その後、アクリロニトリルのフィードを止め、温度を 20℃ とし反応液中のアクリロニトリルが検出されなくなるまで反応を継続した。

反応終了後、180 メッシュの金網で固定化菌体を除去することで、50% アクリルアミド水溶液を得た。

【0042】

(4) アクリルアミド系ポリマーの製造

1 L ビーカーに上述の(3)で得られた 50% アクリルアミド水溶液 348 部と 98 質量% のアクリル酸 2 部を秤取し、これにイオン交換水 400 部を加えた。これに苛性ソーダを添加して中和し、次いでイオン交換水を加えて全体を 797 部にした。液温を 10℃ に調整して、溶液を 1 L ジュワー瓶に移した。この溶液を窒素ガスで 30 分間パージした後、この溶液に重合開始剤として、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩 10% 水溶液 1.5 部、ヒドロサルファイトナトリウム 0.2% 水溶液 1 部、及び t-ブチルヒドロパーオキシド 0.2% 水溶液 0.5 部を添加して重合を開始させた。重合は断熱的に進行し、ピーク温度は約 74℃ に達した。ピーク温度に達してから 30 分後、重合体を取り出し、鋏で 5 cm 角に切り、直径 5 mm 目皿の解砕機(ミートチョッパー)で解砕した。解砕したゲルを 60℃ で 16 時間、温風乾燥器にて乾燥したものを直径 2 mm 目皿のウイレー型粉碎器にて粉碎した。次に、粒径 0.15~1.0 mm に篩別しアクリルアミドとアクリル酸との共重合ポリマー粉体を得た。

【0043】

(5) ポリマーの評価

4 質量%食塩水中に上記(4)で得られたポリマー粉体を1質量%濃度で溶解したものを、B型粘度計を用いて、25℃で1%塩粘度を測定した。

また、水溶解性を調べるために、重合体粉末をイオン交換水5kgに0.1質量%濃度で溶解した後、80メッシュの金網で濾過して、金網上に残るゲル状の不溶解分の量を目視で評価した。また、ポリマーの色調についてはポリマー粉体を目視にて観察した。

【0044】

<比較例1>

原料として、オキサゾールの濃度が5mg/kg以下、且つ青酸の濃度が0.7mg/kgであるアクリロニトリルに代えて、オキサゾールの濃度が10mg/kg、且つ青酸の濃度が0.7mg/kgであるアクリロニトリルを用いる以外は、実施例1と同様にしてアクリルアミドとアクリル酸との共重合ポリマー粉体を調製し、そのポリマーを評価した。

【0045】

<比較例2>

原料として、オキサゾールの濃度が5mg/kg以下、且つ青酸の濃度が0.7mg/kgであるアクリロニトリルに代えて、オキサゾールの濃度が10mg/kg、且つ青酸の濃度が5mg/kgであるアクリロニトリルを用いる以外は、実施例1と同様にしてアクリルアミドとアクリル酸との共重合ポリマー粉体を調製し、そのポリマーを評価した。

【0046】

<比較例3>

原料として、オキサゾールの濃度が5mg/kg以下、且つ青酸の濃度が0.7mg/kgであるアクリロニトリルに代えて、オキサゾールの濃度が5mg/kg以下、且つ青酸の濃度が5mg/kgであるアクリロニトリルを用いる以外は、実施例1と同様にしてアクリルアミドとアクリル酸との共重合ポリマー粉体を調製し、そのポリマーを評価した。

【0047】

実施例1及び比較例1～3で得られたアクリルアミドとアクリル酸との共重合

ポリマーの物性を表1に示す。

【0048】

【表1】

	使用したアクリロニトリル		ポリマー水溶液		ポリマー粉体の色調
	オキサゾール 濃度 [mg/kg]	青酸濃度 [mg/kg]	1%塩粘度 [mPa·s]	溶解性	
実施例1	≤5	0.7	3600	○	○
比較例1	10	0.7	3620	×	△
比較例2	10	5	3550	×	×
比較例3	≤5	5	3580	×	△

溶解性 ○：ゲル状物質殆どなし、×：ゲル状物質観察される

色調 ○：白色、△：やや黄味アリ、×：黄味

上記の結果から、本発明の方法により製造されたアクリルアミド系ポリマーは良好な溶解性を有し、また、色調に優れることが分かる。

【0049】

<実施例2>

(1) アクリルアミド系ポリマーの製造及び評価

実施例1にしたがって調製した50%アクリルアミド水溶液192部、イオン交換水8部及び連鎖移動剤ニトリロトリスプロピオン酸アミド0.18部を混合し、0.1規定NaOH水溶液でpH10に調整してから、光開始剤ベンゾインエチルエーテルを1%溶解したメタノール溶液0.5部を添加した。光を遮断して、この重合溶液を窒素置換した。SUS製バットを重合容器として用い、上部にガラス板を設置し、バス温度20℃の水浴上に置き窒素雰囲気下にあるバット容器中に、窒素置換した重合溶液をシート厚さ5mmとなるように送液し、上方からケミカルランプ（東芝FL-20S-BL）を照射して、光開始シート重合を行った。光重合の条件は、光強度1.0W/m²で40分間、光照射して重合した後、更に、光強度40W/m²で30分間光照射である。

【0050】

重合後のゲルを鋏で2～3ミリ角に裁断し、60℃で16時間、乾燥した。これをウイレー型粉碎器で粉碎し、粒径0.15～1.0mmに篩別しアクリルアミドポリマー粉体を得た。

得られたアクリルアミドポリマーを実施例 1 の (5) と同様に評価した。

【0051】

<比較例 4>

原料として、オキサゾールの濃度が 5 mg/k g 以下、且つ青酸の濃度が 0.7 mg/k g であるアクリロニトリルに代えて、オキサゾールの濃度が 10 mg/k g 、且つ青酸の濃度が 0.7 mg/k g であるアクリロニトリルを用いる以外は、実施例 2 と同様にしてアクリルアミドポリマーを製造した。

【0052】

<比較例 5>

原料として、オキサゾールの濃度が 5 mg/k g 以下、且つ青酸の濃度が 0.7 mg/k g であるアクリロニトリルに代えて、オキサゾールの濃度が 10 mg/k g 、且つ青酸の濃度が 5 mg/k g であるアクリロニトリルを用いる以外は、実施例 2 と同様にしてアクリルアミドポリマーを製造した。

【0053】

<比較例 6>

原料として、オキサゾールの濃度が 5 mg/k g 以下、且つ青酸の濃度が 0.7 mg/k g であるアクリロニトリルに代えて、オキサゾールの濃度が 5 mg/k g 以下、且つ青酸の濃度が 5 mg/k g であるアクリロニトリルを用いる以外は、実施例 2 と同様にしてアクリルアミドポリマーを製造した。

【0054】

実施例 2 及び比較例 4～6 で得られたアクリルアミドとアクリル酸との共重合ポリマーの物性を表 2 に示す。

【0055】

【表 2】

	使用したアクリロニトリル		ポリマー水溶液		ポリマー粉体の色調
	オキサゾール濃度 [mg/kg]	青酸濃度 [mg/kg]	1%塩粘度 [mPa·s]	溶解性	
実施例 2	≤ 5	0.7	4320	○	○
比較例 4	10	0.7	4280	×	△
比較例 5	10	5	4350	×	×
比較例 6	≤ 5	5	4300	×	×

溶解性 ○：ゲル状物質殆どなし、×：ゲル状物質観察される

色調 ○：白色、△：やや黄味アリ、×：黄味

上記の結果から、本発明の方法により製造されたアクリルアミド系ポリマーは高分子量で良好な溶解性を有し、また、色調に優れることが分かる。

【0056】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、従来品と比較してより高分子量、高溶解性、且つ色調が良い、高品質で非常に有用性が高いポリアクリルアミド系ポリマーを製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子量、高溶解性且つ無色のアクリルアミド系ポリマーを得ることを目的とする。

【解決手段】 オキサゾール濃度が 5 mg/Kg 以下、且つ青酸濃度が 1 mg/Kg 以下であるアクリロニトリルを、酵素法により水和してアクリルアミドとし、該アクリルアミドを含むモノマーを重合するアクリルアミド系ポリマーの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-106894

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[301057923]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

2001年 8月28日
新規登録
東京都中央区京橋一丁目12番5号
ダイヤニトリックス株式会社

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**